

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-61803

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			
D 0 1 F 9/12				

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-211662

(22)出願日 平成5年(1993)8月26日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 田中 雄介

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 松本 良成

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 水谷 惟恭

東京都品川区荏原七丁目16番12号

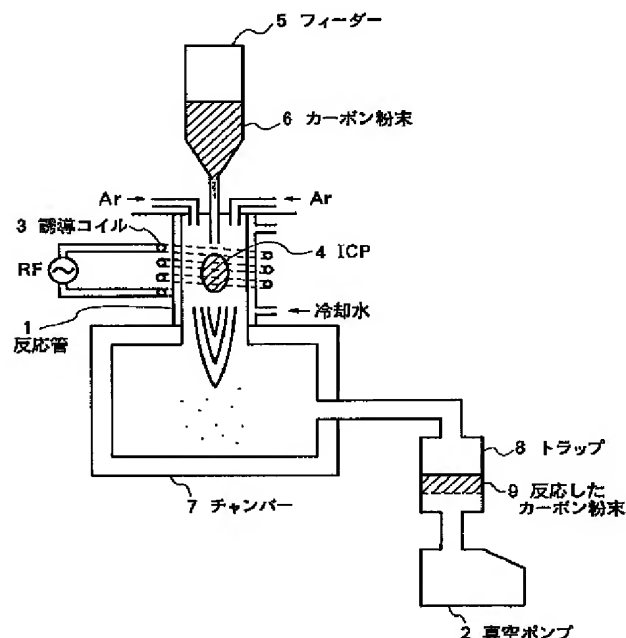
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 フラーレン及びカーボンナノチューブの合成方法

(57)【要約】

【目的】 フラーレン及びカーボンナノチューブを量産性良く合成する。

【構成】 石英ガラス製の反応管1内にArガスを流し、100Torr以上の圧力のもとで周囲に巻き付けた誘導コイル3に高周波電流を流して熱プラズマ4を発生させる。この熱プラズマ4中にカーボンの粉末6を送り込み、蒸発、再結合させてフラーレン及びカーボンナノチューブを合成する。高周波誘導で発生した熱プラズマ4は、高温でプラズマ領域が広いため多量のカーボン粉末6を瞬時に蒸発させることが可能で、フラーレン及びカーボンナノチューブを短時間に大量に合成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高周波誘導コイルによって発生した熱プラズマ中にカーボンの粉末を送り込み、蒸発、再結合させてフラーレン及びカーボンナノチューブを合成する事を特徴とするフラーレン及びカーボンナノチューブの合成方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素のみからなるクラスタ分子であるフラーレン及びカーボンナノチューブを量産性良く合成する方法である。

## 【0002】

【従来の技術】1985年にクロト(Kuroto)により、炭素のみからなるサッカーボール状のクラスタ分子 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ の存在が確認された。その後 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 等の同様のクラスタ分子も見つかり、これら一連の球殻状炭素分子はフラーレンと呼ばれるようになった。1990年にはスモーリ(Smalley)らによって、炭素電極間でのアーク放電を利用したフラーレンの合成方法が開発された。また、1991年には飯島らによって、チューブ状の構造を持った炭素骨格(カーボンナノチューブ)が発見された。その後の研究でこれらのフラーレンやカーボンナノチューブは半導体、超伝導体等の特性を有することが発見され、将来の応用が期待されている。スモーリらによって最初に報告されたフラーレンの合成装置は、直径6mmの炭素棒を使用し、10~20Vで100~150Aの電流を通じて炭素棒の周囲を水冷しながら、ヘリウムのアーク放電条件で合成するものであった。生成した粉末固体中に存在するフラーレンの割合は約10%であると報告されている。またカーボンナノチューブは同様の合成装置の負の炭素電極上で得ることができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】直流アーク放電を用いる従来の方法では炭素の蒸発量を上げることが困難で、さらに生成した種々のクラスタは装置全体に飛散するため、フラーレンやカーボンナノチューブの生成量は1分間で最大0.1g程度で、量産性に欠け製造コストが高かった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の合成装置では高周波誘導コイルを用いて熱プラズマを発生させ、その中にカーボンの粉末を送り込み、蒸発、再結合させてフラーレン及びカーボンナノチューブを合成する。熱プラズマとはイオン、電子、中性粒子の温度が熱的に平衡状態にあるプラズマのことで、約100Torr以上の圧力のもとで発生し、その温度は5000~20000Kもの高温になる。約100Torr以下の圧力ではイオン、電子、中性粒子の温度が非平衡な低温プラズマとなり、その温度は100~1000K程度である。熱プラ

ズマの発生方法には直流アーク放電を用いる方法と高周波放電を用いる方法がある。高周波誘導コイルによって発生する熱プラズマはICP(Inductively Coupled Plasma)と呼ばれ、アーク放電による熱プラズマと比べてプラズマ領域が広く、電極から不純物が混入しないという特徴を持つ。このICPを用いると多量のカーボン粉末を瞬時に蒸発させることが可能である。1分間に5g以上のフラーレンやカーボンナノチューブを合成することが可能で、量産性は極めて良く、製造コストも安価である。

## 【0005】

【実施例】図1は本発明の装置の一例を示す概略図である。内径4.4mm、長さ200mmの石英ガラスの二重管で出来た反応管1の内部を高真空にして酸素や水分を完全に除いた後、Arガスを30l/minの流量で上から下に流す。内部の圧力を400Torrにして反応管に巻き付けた誘導コイル3に20kV、10A、4MHzの高周波電流を流すと反応管の中心部にICP4が発生する。この時ICPの中心部の温度は約10000Kに達するため、実験中は反応管の二重管の間に冷却水を常時流す。このICPの中にフィーダー5から平均粒径が2~3 $\mu$ mのカーボン粉末6を1分間に10gの割合で送り込み、トラップ8で反応したカーボン粉末9を回収した。回収した粉末の収量ははかったところ、供給したカーボン粉末の80%以上が回収できていた。回収したカーボン粉末からフラーレンをベンゼンで抽出したところ、粉末中のフラーレンの収率は5%以上だった。また電子顕微鏡による観察で、粉末中にカーボンナノチューブが検出された。反応後のカーボン粉末中でのフラーレンとカーボンナノチューブの収率は合わせて5~10%である。反応管内部の圧力を100Torr~760Torrの間で変化させて実験したところ、いずれの圧力でもフラーレンやカーボンナノチューブが生成した。図2に圧力と、フラーレンとカーボンナノチューブを合わせた収率との関係を示す。この図から圧力が高い方が収率も若干高くなることが分かる。次に圧力を760Torrにしてカーボン粉末の供給量を10g/min~100g/minの間で変えたところ、供給量が多い方が収率は低下するが、収量は増加した。図3に供給量と収率、収量との関係を示す。760Torrでカーボン粉末の供給量を100g/minにした場合のフラーレンとカーボンナノチューブの収量は約6gである。

## 【0006】

【発明の効果】以上説明したように本発明は従来からある炭素電極間でのアーク放電を用いる方法と異なり、プラズマ領域が広く、中心付近で約10000Kの高温を持つICP中で外部から送り込んだカーボン粉末を短時間に大量に蒸発させるため、フラーレンやカーボンナノチューブを高速で大量に合成する事が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

3

4

【図1】本発明によるICPを用いたフラーレン及びカーボンナノチューブの合成装置の一例を示す装置の概略図である。

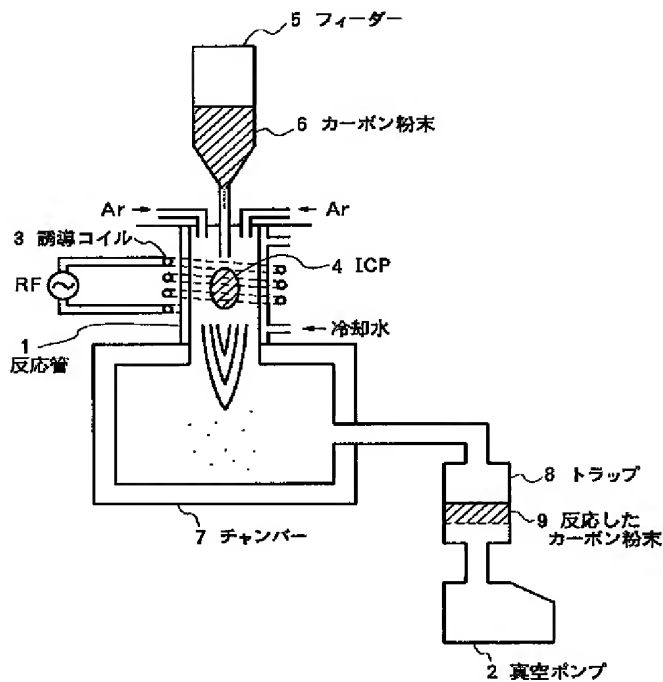
【図2】フラーレン及びカーボンナノチューブの収率と圧力との関係を示す図である。

【図3】カーボン粉末の供給量と、フラーレン及びカーボンナノチューブの収率及び収量との関係を示す図である。

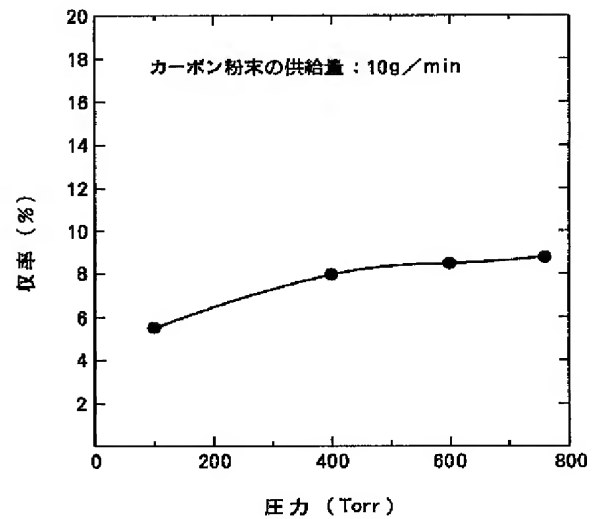
【符号の説明】

- 1 反応管
- 2 真空ポンプ
- 3 誘導コイル
- 4 ICP
- 5 フィーダー
- 6 カーボン粉末
- 7 チャンバー
- 8 トラップ
- 9 反応したカーボン粉末

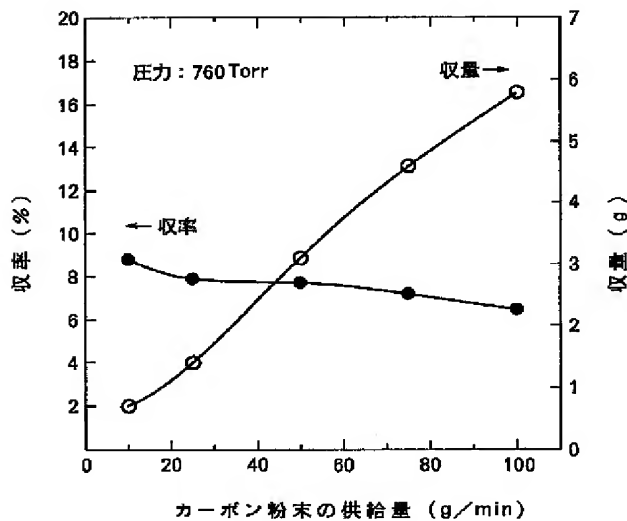
【図1】



【図2】



【図3】



**DERWENT-ACC-NO:** 1995-136683

**DERWENT-WEEK:** 199647

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Synthesis of fullerene and carbon  
nano-tubes by treating carbon@  
powder into hot high frequency  
plasma

**INVENTOR:** MATSUMOTO Y; MIZUTANI T ; TANAKA Y

**PATENT-ASSIGNEE:** NEC CORP[NIDE]

**PRIORITY-DATA:** 1993JP-211662 (August 26, 1993)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 07061803 A	March 7, 1995	JA
JP 2546511 B2	October 23, 1996	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL- DATE</b>
JP 07061803A	N/A	1993JP- 211662	August 26, 1993
JP 2546511B2	Previous Publ	1993JP- 211662	August 26, 1993

**INT-CL-CURRENT:**

TYPE	IPC DATE
CIPP	C01B31/02 20060101
CIPS	D01F9/12 20060101
CIPS	D01F9/127 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 07061803 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Synthesis of fullerene and carbon non tubes involves feeding carbon powder into hot plasma produced with a high-frequency induction coil for vaporising and recrystallising.

ADVANTAGE - Fullerene and carbon nano tubes can be produced quickly in large quantities. Used e.g. for superconductors and semiconductors.

In an example, a silica glass duplex tube with an inside diameter of 44 mm and 200 mm long was evacuated to remove oxygen and water, and argon gas passed downward through the tube at a rate of 30 l/min. A high-frequency electric current (20 kV, 10 A, 4 MHz) was applied to the induction coil wound around the tube whose internal pressure was kept at 400 Torr and inductively coupled plasma was produced inside the tube. Carbon powder with an average particle dia. of 2-3 microns was fed into the plasma at a rate of 10 g/min. and reacted carbon powder was collected with a trap. Fullerene was extracted from the collected carbon powder with benzene and the yield was at lest 5%. Carbon nano tubes were also observed in the carbon powder collected. The total yield of fullerene and carbon nano tubes was 5-10%.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/3

**TITLE-TERMS:** SYNTHESIS CARBON NANO TUBE TREAT  
CARBON@ POWDER HOT HIGH FREQUENCY  
PLASMA

**DERWENT-CLASS:** E36 L03 U11 U14

**CPI-CODES:** E05-U02; L03-D;

**EPI-CODES:** U11-A08B; U11-A09; U14-F01B;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code G000 G830 M280  
M320 M415 M424 M510 M520 M530  
M541 M610 M720 M740 N480 N515  
Q454 Ring Index Numbers 90000  
90001 90002 Specific Compounds  
R23754 R23755 Markush Compounds  
9518D2301 Registry Numbers 135333  
135334 7659

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 1669S

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1995-062925

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 1995-107713